

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 30 h, 13/08

D3

Offenlegungsschrift 2155 359

Aktenzeichen: P 21 55 359.3

Anmeldetag: 8. November 1971

Offenlegungstag: 25. Mai 1972

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 9. November 1970

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 88142

Bezeichnung: Haarfärbeverfahren und Garnitur zu seiner Durchführung

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr. jur.; Hoeppener, A.;
Wolff, H. J., Dipl.-Chem. Dr. jur.; Beil, H. Chr., Dr. jur.;
Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt-HöchstAls Erfinder benannt: Zeffren, Eugene, Wyoming;
Sullivan, John Francis, Cincinnati; Ohio (V. St. A.)

DT 2155359

der starken Oxydationswirkung (d. h. Durchführung der Oxydation bei H_2O_2 -Konzentrationen von 3,0 % der mehr und pH-Werten von 8,5 oder darüber während Zeitspannen von über 30 min) und der zur Erzeugung der gewünschten Färbung erforderlichen hohen Konzentrationen an Oxydationsfarbstoff-Vorstufe Hautreizungen, Sensibilisierungseffekte und Haarschädigungen bewirken. Ueberdies hat das allgemein zur Erhaltung der hohen pH-Werte in diesen Produkten verwendete Ammoniumhydroxyd einen für die meisten Verbraucher störenden Geruch.

In der USA Patentschrift Nr. 3'251'742 ist ein auf Verwendung von Enzym beruhendes oxydatives Verfahren zur Haarfärbung bei praktisch neutralem pH beschrieben, das atmosphärischen Sauerstoff als Oxydationsmittel und als Enzym eine Oxydase, z. B. Tyrosinase oder Laccase, verwendet, wobei als Farbstoff-Vorstufe eine Kombination aus aromatischer polyfunktioneller Verbindung und aromatischem Amin dient. Ueberraschenderweise wurde nun gefunden, dass ein oxydatives Färbesystem auf Basis von Sauerstoff und einer der hier angegebenen speziellen Oxydasen die Verwendung der Kombination von aromatischer polyfunktioneller Verbindung und aromatischem Amin als Vorstufe nicht erfordert. Erfindungsgemäss kann jeder Vorstufentyp für sich verwendet werden. Dadurch kann die Auswahl der Oxydationsfarbstoff-Vorstufen flexibler getroffen und die Wahl der erzielbaren Farben freier gemacht werden.

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes mildes oxydatives Verfahren zur Haarfärbung. Gegenstand der Erfindung ist ein Enzym-aktiviertes Oxydationsverfahren zur Färbung von Haar unter Verwendung von Sauerstoff als Oxydationsmittel. Das im vorliegenden Verfahren verwendete Enzym ist eine Oxydase und das Verfahren beruht auf der Behandlung der Haare mit einer Lösung, welche das Oxydaseenzym sowie eine oder mehrere Oxydationsfarbstoff-Vorstufen (wie im folgenden definiert) enthält, einen pH von etwa 4,0 bis etwa 10,0, vorzugsweis etwa 5,5 bis etwa 8,0, aufweist und in Kontakt mit Sauerstoff steht.

209822/0989

stehen meist aus den oben genannten Streckmitteln und Trägern. Technische Enzympräparate werden hier als Enzymquellen bevorzugt, da sie leichter als die reinen kristallinen Enzyme erhältlich sind und bekannte, vorbestimmte und zweckmässige Enzymaktivitätswerte bieten.

Beim vorliegenden Haarfärbeverfahren wird das Oxydaseenzym in der Färbelösung in Konzentrationen von etwa 0,01 ppm (Teile pro Million) bis etwa 500 ppm und vorzugsweise etwa 0,05 ppm bis etwa 100 ppm verwendet. Diese Werte sind auf das Gewicht an reinem Enzym bezogen. Bei Verwendung technischer bzw. handelsüblicher Enzympräparate, die das Enzym zusammen mit Streckmitteln und Träger, wie oben beschrieben, enthalten, müssen für die gewünschten Konzentrationen an reinem Enzym entsprechend grössere Konzentrationen an Enzympräparat verwendet werden. Die in solchen Präparaten enthaltenen Anteile an reinem Enzym können durch bekannte Bestimmungsmethoden ohne weiteres ermittelt werden.

Die in den vorliegenden Zubereitungen und Verfahren verwendeten Oxydationsfarbstoff-Vorstufen umfassen aromatische Diamine, verschiedene substituierte Phenole und Derivate dieser aromatischen Verbindungen (z. B. N-substituierte Derivate der Amine und Phenoläther). Die hier geeigneten Oxydationsfarbstoff-Vorstufen können als "primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen" bzw. als "sekundäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen", wie weiter unten eingehender erläutert, bezeichnet werden. Allgemein gehören zu den Oxydationshaarfärbestoff-Vorstufen solche aromatischen monomeren Verbindungen, die bei Oxydation Oligomere oder Polymere mit längeren konjugierten Elektronensystemen in ihrer Molekularstruktur bilden. Wegen der veränderten Elektronenverteilung zeigen die entstehenden Oligomeren und Polymeren eine Verschiebung ihrer Elektronenspektren zum sichtbaren Bereich und erscheinen alsfarbig. Oxydationsfarbstoff-Vorstufen, die farbige Polymere bilden können, sind unter anderen z. B. verschiedene aromatisch monofunktionell Amine, die bei der Oxydation eine Reihe von konjugierten Iminen und chinoiden Dimeren, Trimeren usw. bilden, die

209822/0989

(1967) beschriebenen Pyridin-, Chinolin- und Isochinolin-Oxydationsfarbstoff-Vorstufen sind hier geeignet.

Die im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Oxydationsfarbstoff-Vorstufen können in zwei Klassen eingeteilt werden, nämlich die primären und die sekundären Typen. Die primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen sind für die Durchführung der Erfindung wesentlich und umfassen solche aromatischen Diamine, mehrwertige Phenole und Derivate solcher Verbindungen (z. B. N-substituiert Derivate der Amine und Phenoläther), die in dem folgenden, bei Raumtemperatur (etwa 18-28°C) durchgeführten Test eine Farbbildung bewirken.

Test für primäre Farbstoff-Vorstufen

Etwa 10 ml. wässriger Puffer (pH 5-8) werden mit 0,1-1,0 ml einer 1 gew.igen wässrigen oder alkoholischen Lösung der zu testend n Farbstoff-Vorstufe vermischt. Diese Mischung wird mit einer solchen Menge Laccase versetzt, dass die fertige Mischung 0,01-100 ppm Laccase, bezogen auf das Gewicht an reinem Enzym, enthält. Diese Mischung wird der Atmosphäre ausgesetzt stehen gelassen. Eine geeignete primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufe zeigt Farbbildung innerhalb von 20 min. Einige Farbstoff-Vorstufen verleihen wegen ihrer Eigenfarbe der Lösung vor Enzymzugabe eine schwache Färbung. Als Farbbildung wird im Test daher die nach Enzymzugabe eintretende Farbveränderung bewertet.

Die oben als primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen beschriebenen aromatischen Diamine, mehrwertigen Phenole und Derivate dieser Verbindungen können am aromatischen Kern zusätzliche Substituenten aufweisen, z. B. Halogen, Aldehyd, Carbonsäure, Nitro, Sulfonsäure- und substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppen, sowie zusätzliche Substituenten am Aminostickstoff bzw. am Phenolsauerstoff tragen, z. B. substituierte und unsubstituierte Alkyl- und Arylgruppen. Die aromatisch n Diamine und deren Derivate sollten jedoch keine Hydroxylgruppen aufweisen und die mehrwertigen Phenole und deren Derivate sollten kein Aminogruppen

209822/0989

Natrium-2,4-diaminobenzoat

Calcium-di-2,4-diaminobenzoat

Ammonium-2,4-diamin benzoat

Trimethylammonium-2,4-diaminobenzoat

2,4-Diaminobenzaldehyd

2,4-Diaminobenzolsulfonsäure

Kalium-2,4-diaminobenzolsulfonat

N,N-Diisopropyl-p-phenylendiamin

N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin

N-Methyl-N'-(2-propenyl)-p-phenylendiamin

N-Phenyl-p-phenylendiamin

N-Phenyl-N-benzyl-p-phenylendiamin

N-Aethyl-N'-(3-äthylphenyl)-p-phenylendiamin

2,4-Toluoldiamin

2-Aethyl-p-phenylendiamin

2-(2-Bromäthyl)-p-phenylendiamin

2-Phenyl-p-phenylendiamin

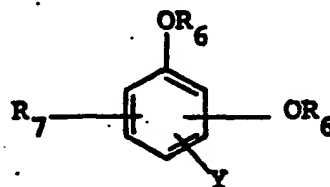
4-(2,5-Diaminophenyl)-benzaldehyd

2-Benzyl-p-phenylendiamin

2-(4-Nitrobenzyl)-p-phenylendiamin

2-(4-Methylphenyl)-p-phenylendiamin

2-(2,5-Diaminophenyl)-5-methylbenzoesäure



(B)

in welcher Y Wasserstoff, Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom oder Jod), Nitro, Hydroxyl, $-CHO$, $-COOM'$ oder $-SO_3M'$ (worin M' Wasserstoff oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall), R_6 Wasserstoff oder C_1-C_4 Alkyl oder Alkenyl (einschliesslich von substituiertem Alkyl oder Alkenyl, wobei die Substituenten aus der oben als Y bezeichneten Gruppe gewählt sind) und R_7 Wasserstoff, C_1-C_4 Alkyl oder Alkenyl (oder substituiertes Alkyl oder Alkenyl, wobei die Sub-

209822/0989

3-Methoxy-4-hydroxy-benzaldehyd
2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol
4-Hydroxy-3-methoxycinnamoylsäure

Die gewünschtenfalls beim erfindungsgemässen Verfahren verwendeten sekundären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen umfassen solche aromatischen Amine und Phenole sowie Derivate hiervon, die im obigen Test keine Farbbildung erzeugen, die aber die von der entsprechenden primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufe erzeugte Farbe, Farbtönung oder Farbhelligkeit modifizieren, d. h. sekundäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen vom Typ der Amine (oder Derivate hiervon) modifizieren die Farbe, Farbtönung oder Farbhelligkeit der primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen vom Typ der Diamine und deren Derivate, während sekundäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen vom Typ der Phenolverbindungen oder deren Derivate die Farbe, Farbtönung oder Farbhelligkeit der primären Vorstufen vom Typ der mehrwertigen Phenole oder deren Derivate modifizieren. Verschiedene aromatische Amine und Phenole sowie deren Derivate einschliesslich von aromatischen Diaminen und mehrwertigen Phenolen sowie Derivate hiervon der oben durch die Formeln A und B beschriebenen Typen, die sich aber bei dem obigen Test nicht als primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen geeignet erweisen, sind geeignete sekundäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen, wenn sie die Farbe, Farbtönung oder Farbhelligkeit der entsprechenden primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen im folgenden, bei Raumtemperatur (etwa 18-28°C) durchgeführten Test modifizieren.

Test für sekundäre Farbstoff-Vorstufen

Zwei Lösungen werden wie folgt hergestellt: Etwa 10 ml wässriger Puffer (pH 5-8) werden mit 0,1-1,0 ml einer 1 gew. %igen wässrigen oder alkoholischen Lösung von primärer Oxydationsfarbstoff-Vorstufe gemischt. 0,1-1 ml einer 1 gew. %igen wässrigen oder alkoholischen Lösung der zu testenden sekundären Oxydationsfarbstoff-Vorstufe wird zu einer der Lösungen gegeben, worauf zu jeder Lösung eine solche Menge Laccase zugegeben wird, dass die Endkonzentration

209822/0989

Spezielle Beispiele für Verbindungen der Formel C sind:

Anilin

p-Chloranilin

p-Fluoranilin

p-Nitroanilin

p-Aminobenzaldehyd

p-Aminobenzoessäure

Natriump-aminobenzoat

Lithium-p-aminobenzoat

Calcium-di-p-aminobenzoat

Ammonium-p-aminobenzoat

Trimethylammonium-p-aminobenzoat

p-Aminobenzenolsulfonsäure

Kalium-p-aminobenzenolsulfonat

N-Methylanilin

N-Propyl-N-phenylanilin

N-Methyl-N-2-propenylanilin

3,4-Dimethylanilin

N-Benzylanilin

N-(2-Aethylphenyl)-anilin

4-Methylanilin-(p-toluidin)

4-(2-Bromäthyl)-anilin

2-(2-Nitroäthyl)-anilin

(4-Aminophenyl)-acetaldehyd

(4-Aminophenyl)-essigsäure

4-(2-Propenyl)-anilin

4-(3-Brom-2-propenyl)-anilin

4-Phenylanilin

4-(3-Chlorphenyl)-anilin

4-Benzylanilin

4-(4-Jodbenzyl)-anilin

4-(3-Aethylphenyl)-anilin

4-(2-Chlor-4-äthylphenyl)-anilin

209822/0989

(4-Hydroxyphenyl)-acetaldehyd
(4-Hydroxyphenyl)-essigsäure
4-(2-Propenyl)-phenol
4-Phenylphenol
4-(3-Bromphenyl)-phenol
4-Benzylphenol
4-(3-Fluor-2-propenyl)-phenol
4-(4-Chlorbenzyl)-phenol
4-(3-Aethylphenyl)-phenol
4-(2-Chlor-3-Äthylphenyl)-phenol
2,5-Xylenol

Primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen können allein oder gemeinsam mit anderen primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen vom gleichen Typ (z. B. Diamine mit anderen Diaminen bzw. mehrwertige Phenole mit anderen mehrwertigen Phenolen) verwendet werden. Man kann auch mehrere primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen vom gleichen Typ gemeinsam mit einer oder mehreren sekundären Farbstoff-Vorstufen vom gleichen Typ verwenden (z. B. eine Kombination von zwei primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen vom Diamintyp kann zusammen mit einer sekundären Oxydationsfarbstoff-Vorstufe vom Amintyp verwendet werden). Oxydationsfarbstoff-Vorstufen vom Typ der Phenole oder mehrwertigen Phenole sollten nicht mit Farbstoff-Vorstufen vom Typ der Diamine oder Amine vermischt werden. Die Auswahl einer einzelnen Oxydationsfarbstoff-Vorstufe oder einer speziellen Kombination von Oxydationsfarbstoff-Vorstufen wird durch die für die Färbung gewünschte Farbe, Farbtönung oder Farbintensität bestimmt. Die Gesamtkonzentration an Farbstoff-Vorstufe in der Färbelösung kann zwischen etwa 0,001 bis etwa 6 Gew. % liegen, vorzugsweise zwischen etwa 0,01 und etwa 1,0 Gew. %.

Das Oxydationsmittel für das vorliegende Verfahren ist Sauerstoff. Das Verfahren wird am einfachsten dadurch ausgeführt, dass man die das zu färbende Substrat enthaltende Färbelösung der Atmosphäre aussetzt. Es können jedoch alle anderen Massnahmen angewendet wer-

209822/0989

bende Haar wird in die Lösung eingetaucht. Vorzugsweise sollte das Haar vor Zugabe des Enzyms oder so bald als möglich danach in die Lösung eingetaucht werden, so dass sich die in der Lösung bildenden Farbkörper rasch auf dem Haar fixieren. Nachdem das Haar die gewünschte Farbe angenommen hat (normalerweise in etwa 2-10 min), wird es aus der Lösung entnommen, gespült und getrocknet. Zur Vereinfachung können Oxydaseenzym und die Oxydationsfarbstoff-Vorstufen in einer Zubereitung zusammengestellt werden, die unmittelbar vor der Verwendung auf die entsprechende Verwendungskonzentration der Lösung verdünnt wird. Solche Zubereitungen sind vorzugsweise pulverförmig, da, wenn das Enzym und der bzw. die primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen in Lösung vorliegen und Sauerstoff vorhanden ist, eine vorzeitige Umwandlung der Oxydationsfarbstoff-Vorstufe in den entsprechenden Farbstoff erfolgt. Geeignete Zubereitungen enthalten das Enzym und einen oder mehrere primäre sowie gegebenenfalls eine oder mehrere sekundäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen in einem Verhältnis von etwa 6'000'000:1 bis etwa 0,02:1, vorzugsweise etwa 20'000:1 bis 1:1. Bei Verwendung einer Kombination von Oxydationsfarbstoff-Vorstufen müssen diese, wie oben beschrieben, vom gleichen Typ sein. Diese Zubereitungen können unmittelbar vor der Verwendung direkt zu einer in Kontakt mit Sauerstoff stehenden wässrigen Pufferlösung gegeben werden. Obwohl die Zubereitungen nur ein Enzym und eine Oxydationsfarbstoff-Vorstufe enthalten können, werden sie gewöhnlich diese Stoffe zur vereinfachten Handhabung und Abmessung zusammen mit einem inerten Streckmittel enthalten. Diese Streckmittel sind vorzugsweise pulverförmige Feststoffe, wie anorganische Salze (z. B. Natriumchlorid, Calciumsulfat usw.), Stärken, Zucker usw. Gewöhnlich liegt der Gesamtanteil an Enzym und Oxydationsfarbstoff-Vorstufe in der Zubereitung zwischen etwa 0,5 und etwa 20 Gew.%, wobei der restliche Teil der Zubereitung Streckmittel und gegebenenfalls andere Stoffe, wie Haarkonditionierungsmittel, oberflächenaktive Stoffe und dergleichen, enthält.

209822/0989

BAD ORIGINAL

TABELLE II

Farbbildung

Haarfröbung

Vorstufe	Konz. d. Vorstufe	Lösungs- farbe vor Enzym	Lösungs- farbe nach Enzym	Konz. d. Vorstufe	Haarfarbe vor der Färbung	Haarfarbe nach der Färbung
-Phenylendiamin	0,1 %	fahl gelb	orange	0,1 %	Mittel- blond	Gold- orange
p-Phenylendiamin	0,1 %	farblos	rot-braun	0,1 %	"	Mittelbraun- schwarz
2,4-Dimethylphenyl- endiamin	0,1 %	fahlrot	leuchtend rot	0,1 %	"	blond mit rot- braunen Tönen
m-Phenyl-p-phenyl- endiamin	0,1 %	fahlblau	gelb-braun	0,1 %	"	Mittelbraun
3-Methoxy-4- hydroxybenzaldehyd ⁺	0,1 %	farblos	fahlbraun	0,1 %	"	blond mit braunen Tönen
2,4-Toluoldiamin ⁺	0,1 %	farblos	fahlbraun	0,1 %	"	blond mit braunen Tönen

⁺ hier wurden 100 µl Laccaselösung verwendet; für die anderen Vorstufen wurden 50 µl ver-
wendet.

209822/0989

eingegangen am

31.1.72
25.2.72

BAD ORIGINAL

Sättigung der Lösung mit Sauerstoff sicherzustellen, obwohl dies an sich nicht unbedingt erforderlich ist. Dann wurde 1 ml einer 1 gew.-%igen Lösung einer sekundären Farbstoff-Vorstufe in die eine der Lösungen des Lösungspaares gegeben und beide Lösungen mit 100 bzw. 200 μ l Laccaselösung versetzt. Die Farben des jeweiligen Lösungspaares wurden nach 5 min Stehen an der Luft verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Wenn in diesem Test p-Fluoranilin auf gleicher Gewichtsbasis anstelle der in Tabelle IV angegebenen aminohaltigen sekundären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen verwendet wird, erhält man ähnliche Ergebnisse, indem durch o-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin in der Lösung erzeugte Farbe, Farbtönung oder Farbintensität modifiziert wird.

Wenn in diesem Test die folgenden primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen auf gleicher Gewichtsbasis anstelle von o-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin verwendet werden, erhält man im wesentlichen ähnliche Ergebnisse dahingehend, dass die durch die primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufe erzeugte Farbe, Farbtönung oder Farbintensität durch die in Tabelle IV angegebenen aminohaltigen sekundären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen modifiziert werden: 2,4-Toluoldiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin.

Wenn in diesem Test die folgenden mehrwertigen Phenole und Derivate hiervon, die geeignete primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen sind, anstelle von 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd verwendet werden, erhält man im wesentlichen ähnliche Ergebnisse dahingehend, dass die Farbe, Farbtönung oder Farbintensität der primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufe durch die hydroxylhaltigen sekundären Farbstoff-Vorstufen modifiziert werden: o-Hydroxyphenol, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2-Methoxyphenol, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtsäure und p-Methoxyphenol.

Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die Wirkung von sekundären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen auf die durch primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufen bei der Haarfärbung erzielten Farben. Proben von Menschenhaar wurden wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Abänderung, dass das Haar mit etwas Restgelb gebleicht wurde.

TABELLE VI

Primäre Farbstoff-Vorstufe	Konz.	Sekundäre Farbstoff-Vorstufe	Konz.	auf dem Haar entwickelte Farbe	Vergleich mit Vergleichsbütschel Nr.
p-Phenylendiamin	0,1 %	Anilin	0,1 %	mittleres purpurbraun	(1)
p-Phenylendiamin	0,1 %	p-Chloranilin	0,1 %	braun-rotbraun	(1)
p-Phenylendiamin	0,1 %	p-Toluidin	0,1 %	braun-purpur	(1)
3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd*	0,1 %	2,4-Dihydroxybenzaldehyd	0,1 %	blond mit grünen Tönen	(2)
3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd*	0,1 %	p-Hydroxybenzaldehyd	0,1 %	blond mit grünen Tönen	(2)

* 200 µl Laccaseenzym (1 mg/ml Vorratslösung) wurde in den Tests mit 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd verwendet, 100 µl in den Tests mit p-Phenylendiamin.

208822/0989

zentration von etwa 0,001 bis etwa 6 Gew.-% enthält. Die Komponenten werden vom Verbraucher gemischt, und zwar unmittelbar vor dem Auftragen auf das Haar in Gegenwart von Sauerstoff (Luft). Ein Beispiel für eine solche Garnitur ist wie folgt:

Es wird eine Haarfärbegarnitur zusammengestellt, die in einer Packung enthält: (1) eine Folienpackung, die eine Oxydationsfärbekomponente enthält, wobei die Komponente aus 4 g p-Phenylendiamin, 2 g Natriumcarboxymethylcellulose und 20 g Stärke besteht, und (2) eine Packung, die 0,01 g Laccase (auf einer 100%-ig aktiven Basis) und 3 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ (pH 7 Puffer) enthält. Die Oxydationsfärbekomponente wird mit etwa 110 ml Wasser gemischt, die Enzymkomponente zugegeben und die Lösung in Gegenwart von Luft auf das Haar aufgetragen, wodurch eine braun-schwarze, im wesentlichen shampoobeständige Färbung erhalten wird.

Die Laccase in der obigen Garnitur wird durch eine äquivalente Menge an Lactatoxydase, Glucoseoxydase, Galactaseoxydase, L-2-Hydroxysäureoxydase, Aldehydoxydase, Monoaminoxidase bzw. Uratoxydase ersetzt und man erhält gleichwertige Ergebnisse.

Ferner wird das p-Phenylendiamin in dem obigen Satz durch eine äquivalente Menge einer der folgenden Verbindungen ersetzt:

o-Phenylendiamin, 2,4-Toluoldiamin, N-Phenyl-p-phenyldiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2-Nitro-o-phenyldiamin, o-Hydroxyphenol, p-Hydroxyphenol, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol, 4-Methoxyphenol, p-Methoxyanilin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtsäure und Mischungen hiervon. Diese Mischungen werden aber jeweils so zusammengestellt, dass Amine nicht gemeinsam mit Phenolen vorliegen. Wiederum werden shampoo beständige Haarfärbungen erzielt.

eingegangen am 8.2.72

209822/0989 S. 25.2.72

Alkylreste ersetzt sind, Y das Wasserstoff- oder ein Halogenat m, die Nitro- oder Hydroxylgruppe oder Gruppen der Formeln -CHO, -COOM' oder -SO₃M' darstellt, in denen M' das Wasserstoff- oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallatom bedeutet, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₇ Wasserstoffatome, Alkyl- oder Alkenylgruppen mit bis zu 4 C-Atomen oder Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylgruppen mit bis zu 9 C-Atomen darstellen, und R₆ das Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit bis zu 4 C-Atomen bedeutet, wobei die aromatische Verbindung eine primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufe ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Enzymkonzentration ~~etwa 0,05 ppm bis etwa 100 ppm beträgt~~ ~~X~~
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufe p-Phenylendiamin, o-Phenylendiamin, 2,4-Toluoldiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd, o-Hydroxyphenol, 2-Methoxyphenol, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtsäure, 4-Methoxyphenol oder eine Mischung solcher Verbindungen verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der primären Oxydationsfarbstoff-Vorstufe etwa 0,01 bis etwa 1,0 Gew. % beträgt und als Enzym Laccase verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der pH etwa 5,5 bis etwa 8 beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zu färbende Haar vor Zugabe des Enzyms mit einer die primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufe enthaltenden Lösung in Kontakt steht und nach der Enzymzugabe mit der Lösung in Kontakt bleibt.

X geändert gemäß Angabe
eingegangen am 8.11.71
S. 25,172

209822/0989

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Enzymkonzentration etwa 0,05 ppm bis etwa 100 ppm beträgt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass als sekundäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufe p-Chloranilin, p-Fluoranilin, Anilin, 4-Methylanilin, 2,5-Xylenol, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, p-Hydroxybenzaldehyd oder eine Mischung solcher Verbindungen verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtkonzentration an primären und sekundären Oxydationsfarbstoff-Vorstufen etwa 0,01 bis etwa 1 Gew.% beträgt und als Enzym Laccase verwendet wird.
13. Haarfärbe-Garnitur zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, die eine getrennt verpackte Oxydationsfärbekomponente und eine getrennt verpackte Oxydierungskomponente enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxydationsfärbekomponente etwa 0,001 bis etwa 6 Gew.% primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufe und die Oxydierungskomponente etwa 0,001 bis etwa 1 Gew.% eines der Enzyme Laccase, Lactatoxydase, Glucoseoxydase, Galactoseoxydase, L-2-Hydroxysäureoxydase, Aldehydoxydase, Monoaminoxidase oder Uratoxydase enthält.
14. Garnitur nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die primäre Oxydationsfarbstoff-Vorstufe p-Phenylendiamin, -Phenylendiamin, 2,4-Toluoldiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2-Nitro-p-phenylendiamin, N-Methyl-p-phenylendiamin, 4-Nitro-o-phenylendiamin, o-Hydroxyphenol, p-Hydroxyphenol, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol, 4-Methoxyphenol, p-Methoxyanilin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin oder 4-Hydroxy-3-methoxyzimtsäure ist.

Für: The Procter & Gamble Company

X
geändert gemäß Eingabe
eingegangen am 2.6.72

Rechtsanwalt

25.1.72

209822/0989